

# BREVET D'INVENTION

Gr. 8. — Cl. 3.

Classification internationale :  1.143.213  
C 23 c — H 01 I

**Procédé d'application de couches de métal précieux sur un corps semi-conducteur.**  
Société dite : N. V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN résidant aux Pays-Bas.

Demandé le 5 décembre 1955, à 16<sup>h</sup> 41<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 8 avril 1957. — Publié le 27 septembre 1957.

(Demande de brevet déposée aux Pays-Bas le 6 décembre 1954, au nom de la demanderesse.)

L'invention concerne l'application de couches d'un métal précieux sur des corps constitués par un sélénium ou un tellure semi-conducteur d'un métal bivalent.

Les composés envisagés sont les sélénures et les tellures des métaux Zn, Cd, Hg, Sn et Pb.

Pour appliquer des couches de métal précieux il existe plusieurs procédés, par exemple l'application par vaporisation et l'application par cuisson de suspensions d'argent ou de composés d'argent décomposables, ainsi que l'application par voie électrolytique de couches métalliques.

Pour de telles couches métalliques, la nature du contact réalisé, contact ohmique ou contact redresseur, joue un rôle peu important. L'invention permet d'obtenir, dans certaines conditions et d'une manière très simple, des contacts ohmiques ou des contacts redresseurs.

Suivant l'invention, les sélénures et les tellures précités de métaux bivalents sont placés en contact avec la solution d'un sel élémentaire du métal précieux, de façon que des ions du métal bivalent sortent pendant qu'un dépôt de ce métal se forme sur la surface de ces composés.

Le contact obtenu est ohmique sur un composé doué d'une conduction du type *p* tandis qu'il est redresseur sur un composé doué d'une conduction du type *n*.

Lorsque, pour réaliser des contacts redresseurs, les propriétés du métal précieux sont peu avantageuses, par exemple lorsque sa résistivité est trop élevée ou que sa transparence pour certaines longueurs d'ondes lumineuses est trop faible, on peut enlever entièrement ou partiellement ce métal précieux et appliquer à sa place un autre métal tel que l'iridium.

Cette méthode est très simple lorsqu'on utilise du mercure. En effet, celui-ci peut être enlevé très facilement après s'être déposé.

La concentration ainsi que le degré d'acidité de la solution de métal précieux ont peu d'importance. Des solutions à 1/2, 5 et 50 % de sel de métal précieux, acidifié ou non, même jusqu'à une teneur

de 20 % en HCl donnent des résultats identiques.

Pour la mise en œuvre, on peut utiliser par exemple des solutions AgNO<sub>3</sub>, AuCl<sub>3</sub>, PtCl<sub>4</sub> et RhCl<sub>3</sub>. Des sels dans lesquels l'ion de métal précieux se présente sous la forme complexe ne fournissent cependant pas la couche de métal précieux désirée. Des solutions de sels d'Ag et Au donnent déjà à la température ambiante une couche présentant une bonne adhérence. Lors du traitement au moyen d'une solution de sels de Pt et de Rh, il est désirable de recourir pendant quelques minutes à un léger chauffage, par exemple jusqu'à 50°.

*Exemple 1.* — Une plaquette constituée par du CdTe doué d'une conduction de type *p* est recouverte, sur ses deux faces, d'un contact d'or en y appliquant une solution à 10 % d'AuCl<sub>3</sub> en laissant réagir cette solution pendant environ 1 minute et en rinçant ensuite. Même aux basses tensions les contacts obtenus ne présentent pas de comportement ohmique. Un résultat analogue est obtenu avec une solution de 0,5 % d'AuCl<sub>3</sub> même lorsque celle-ci est acidifiée par de l'acide chlorhydrique jusqu'à 20 % par exemple.

*Exemple 2.* — Sur une plaquette semblable à celle décrite dans l'exemple 1, on applique une goutte d'une solution à 5 % de RhCl<sub>3</sub>.

Après un chauffage, pendant quelques minutes, à environ 50° et un rinçage, on obtient un contact de rhodium à caractère ohmique. Un résultat analogue s'obtient avec une solution à 10 % de PtCl<sub>4</sub> acidifiée par de l'acide chlorhydrique, jusqu'à 20 %, ou non acidifiée.

*Exemple 3.* — Une plaquette constituée par du HgSe doué d'une conduction de type *p* est pourvue d'un contact d'or par l'action d'une goutte d'une solution à 10 % d'AuCl<sub>3</sub>.

*Exemple 4.* — Une plaquette de cristal de CdTe doué d'une conduction de type *n* comportant environ  $3 \times 10^{17}$  porteurs de charge par centimètre cube est pourvue, sur une de ses faces, d'un contact ohmique par application d'indium par fusion dans une atmosphère d'azote contenant 10 % d'hy-

drogène. L'autre face de la plaquette est traitée par une solution à 10 % d'AgNO<sub>3</sub>. Après une minute d'action de la solution un dépôt d'une couche d'argent s'est produit.

On a ainsi obtenu un redresseur à caractéristique courant-tension semblable à celle représentée sur la fig. 1.

Lorsqu'elle est éclairée, sous environ 2 700 lux, au moyen d'une lampe à ruban de tungstène (température de couleur 2 800 K°) la couche d'argent fournit une force électromotrice et/ou un courant photo-électriques. L'intensité du courant de court-circuit est de 140  $\mu$ A et, pour une résistance infinie, sa tension est de 395 mV.

Comme le montre la fig. 2, qui indique les variations de la force électromotrice et du courant photo-électriques en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente, la sensibilité de la cellule ainsi constituée passe par un maximum pour une longueur d'onde d'environ 7 800 Å.

*Exemple 5.* — Sur une plaquette de CdTe doué d'une conduction du type *n* et d'une résistivité de 0.1  $\Omega$  cm, on applique une couche d'or par un traitement au moyen d'une solution d'AuCl<sub>3</sub>. La dite couche est enlevée au moyen d'une solution de cyanure de potassium, après quoi on applique à sa place une couche d'iridium assez mince pour que 80 % de la lumière visible soit transmise à travers cette dernière couche. L'expérience montre qu'avec la cellule photo-électrique ainsi constituée on peut obtenir un courant de court-circuit dont l'intensité

est cinq fois plus élevée que celle obtenue avec une électrode d'or.

#### RÉSUMÉ

1° Procédé d'application d'une couche de métal précieux sur un corps constitué par un séléniure ou un tellure semi-conducteur d'un métal bivalent, caractérisé par le fait que l'on place le corps en contact avec une solution d'un sel élémentaire du métal précieux et qu'on laisse ce métal se déposer, tandis que le métal bivalent passe en solution.

2° Formes de réalisation du procédé spécifié sous 1°, pouvant présenter en outre les particularités suivantes, prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a. La couche de métal précieux est enlevée, par exemple dans des solutions;

b. Le métal précieux précipité est du mercure et la couche de mercure est enlevée par voie mécanique;

c. Après l'enlèvement du métal précieux, on applique un autre métal à sa place, par vaporisation notamment.

3° Système d'électrodes à semi-conducteur, notamment cellule photo-électrique, transistor ou diode à cristal, réalisés par la mise en œuvre du procédé spécifié sous 1° et 2°.

Société dite :

N. V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN.

Par procuration :

J. CASANOVA (Cabinet ARMENGAUD jeune).

N° 1J43.213

Société dite :

Pl. unique

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken

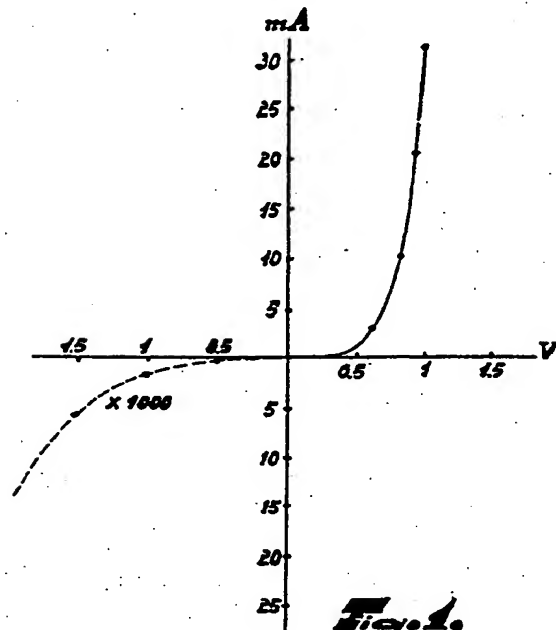


Fig. 1.

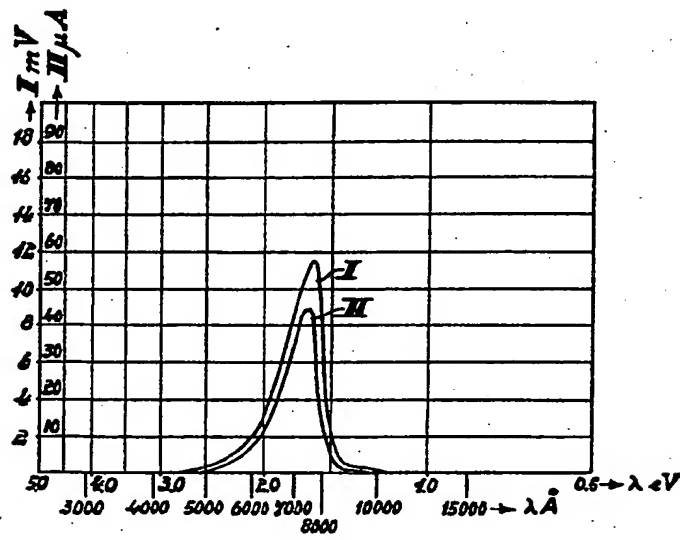


Fig. 2.

BEST AVAILABLE COPY

**BLANK PAGE**